ÜBER

DIPHENYLAMINDERIVATE

UND

AZINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

CARL SIMON

AUS BASEL.

BASEL

BUCHDRUCKEREI VON FR. BÜRGIN

1894.

ÜBER
DIPHENYLAMINDERIVATE
UND
AZINE.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTAT
DER
UNIVERSITÄT BASEL
VON

CARL SIMON
AUS BASEL.

BASEL
BUCHDRUCKEREI VON FR. BÜRGIN
1894.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0037

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

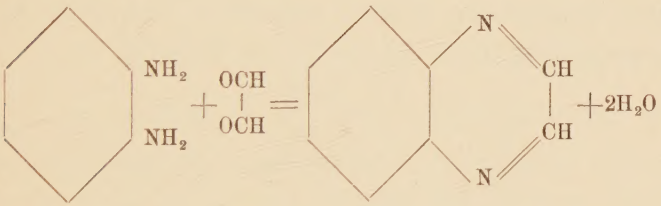
gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor PICCARD für das rege Interesse, womit er meine Studien verfolgte, und Herrn Professor NIETZKI für den bewährten Rat, den er mir während der Ausführung meiner Arbeiten stets erteilte, meinen bleibenden Dank auszusprechen.

Einleitung.

Im Jahre 1884 entdeckte Hinsberg [1]) das Chinoxalin, indem er Glyoxal auf Orthophenylendiamin einwirken liess:

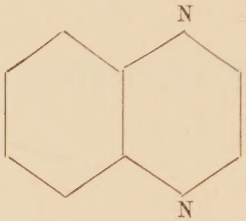


Er fand auch, dass diese Reaction ganz allgemeiner Anwendung fähig sei, und dass Körper dieser Art immer entstehen bei der Einwirkung eines Orthodiketons auf ein Orthodiamin.

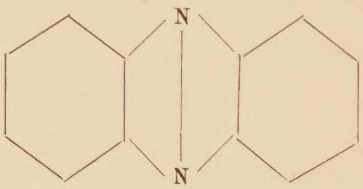
Es bilden sich jedoch ihrem Wesen nach ganz verschiedene Verbindungen, je nachdem ein aromatisches Diamin mit einem Orthodiketon der Fettreihe in Wechselwirkung gebracht wird, oder zwei aromatische Componenten sich condensieren, und Hinsberg selbst hat daher vorgeschlagen, die Nomenclatur dieser neuen Körperklasse dahin zu præcisieren, dass man den Namen Chinoxaline nur für Verbindungen anwende, in denen die vierwertige

[1]) Ann. **237**, 327 und Ber. **17**, 319.

Gruppe $-\overset{|}{\underset{|}{N}}-$ in Endstellung sich befindet, wie beim Chinoxalin,



während er unter dem Ausdruck Azine diejenigen Körper vereinigt, welche den genannten Atomcomplex zwischen zwei aromatischen Resten enthalten. Der einfachste Repræsentant dieser Klasse ist das Phenazin,

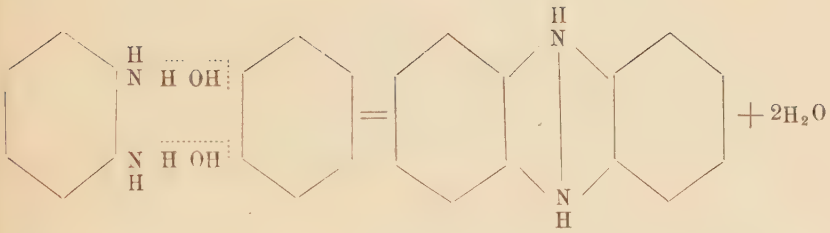


eine dem Anthracen und Acridin analog constituierte Verbindung, und wie diese die Stammsubstanz vieler wertvoller Farbstoffe.

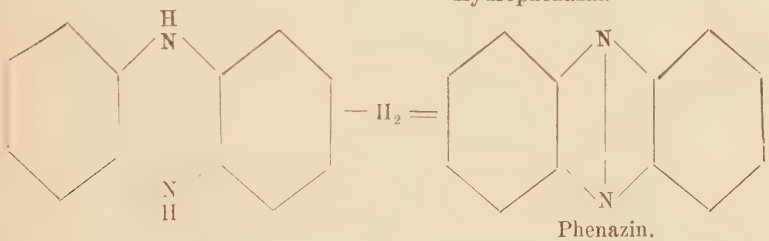
Das Phenazin wurde zuerst dargestellt von Claus durch trockene Destillation von azobenzoësaurem Kalk mit Kalk und erhielt von genanntem Forscher den Namen Azophenylen; auch sprach derselbe eine richtige Vermutung über die Constitution aus. Merz und Ris[1]) klärten dann letztere vollständig auf, indem sie den Körper synthetisch erhielten durch Condensation von Orthophenylendiamin mit Brenzcatechin:

---

[1]) Ber. **19**, 726 und 2206.



Hydrophenazin.



Phenazin.

Die Azingruppe $\begin{matrix} -N- \\ | \\ -N- \end{matrix}$ ist ein Chromophor, die einfachen Azine sind wenig gefärbte Chromogene und erhalten durch den Eintritt salzbildender Reste Farbstoffcharacter. Die amidierten Azine haben nach Witt den Namen Eurhodine, die hydroxylierten den Namen Eurhodole.

Das erste Eurhodin wurde von Peter Griess[1]) entdeckt. Er erhielt es durch Oxydation von Orthophenylendiamin mit Eisenchlorid und ermittelte die empirische Formel, welche durch spätere Untersuchungen von Fischer und Hepp[2]) bestätigt wurde. Letztere Forscher erkannten das Oxydationsproduct als Diamidophenazin.

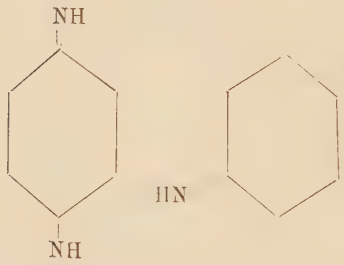
Eurhodole können entstehen aus den Eurhodinen durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck.

---

[1]) Ber. **5**, 202.

[2]) Ber. **22**, 355.

Zu den Azinen stehen in naher Beziehung die Indamine, eine Klasse von Farbstoffen, die als Derivate des hypothetischen Parachinondiimids aufzufassen sind, und deren einfachster Repræsentant das Phenylenblau ist.



Chinondiimid.

Phenylenblau.

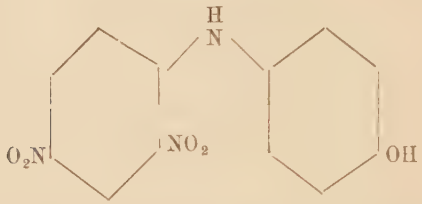
Geht man zur Darstellung von Azinen von Diphenylaminderivaten aus, so sind Indamine oft intermediäre Producte, können jedoch ihrer Unbeständigkeit wegen selten gefasst werden. Sämmtliche Indamine gehen durch Reduction in Diphenylaminabkömmlinge über, und können letztere als Leukoverbindungen derselben angesehen werden.

In vorliegender Arbeit stellte ich mir nun die Aufgabe, zur Aufklärung der interessanten Beziehungen, die zwischen Aminen und Azinen stattfinden, beizutragen. Von der grossen Reactionsfähigkeit des Clemm'schen Dinitrochlorbenzols Gebrauch machend, stellte ich Diphenylaminderivate dar, indem ich ersteres mit Para- und Orthoamidophenol combinierte. Die so erhaltenen Producte lieferten durch Reduction Amine, durch deren Oxydation ich zu Azinen gelangte.

Schliesslich versuchte ich, vom Phenyl-*α*-naphtylamin ausgehend, durch Nitrierung desselben zu Körpern zu kommen, deren Reductionsproducte zu Naphtophenazinen führen könnten, doch hatte die Untersuchung nicht den gewünschten Erfolg.

Dinitrochlorbenzol und Paraamidophenol.

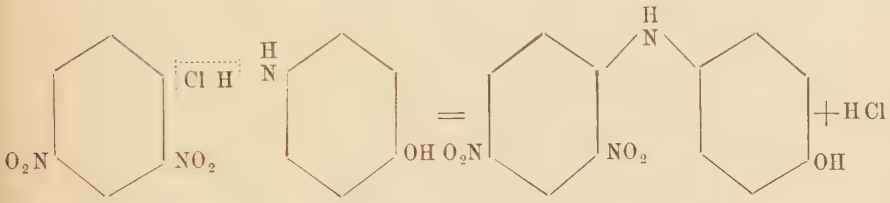
Dinitrooxydiphenylamin.



Zur Darstellung von Paraamidophenol ging ich aus vom Nitrosodimethylanilin, führte dasselbe in Nitrosophenol über und reducierte letzteres. Das Verfahren war folgendes:

50 gr. salzsaures Nitrosodimethylanilin wurden in 750 gr. Wasser angeschlämmt und mit 250 gr. 33 procentiger Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt, bis die grüne Farbe verschwunden war. Dann wurde rasch filtriert, das Filtrat mit Eis sehr gut gekühlt und mit 165 gr. conc. Salzsäure, die mit wenig Wasser verdünnt worden war, langsam und unter stetem Schütteln versetzt, worauf das Nitrosophenol in blassgrünen Flocken ausfiel. Diese wurden abcoliert, mit wenig Wasser gewaschen und noch feucht zur Reduction gebracht. Da letztere sehr leicht von Statten geht, so wurde das Gemenge von Zinnchlorür und Salzsäure nicht mehr erwärmt, als wie es durch die Reaction selbst geschah. Nach beendeter Reduction wurde das Paraamidophenol mit concentrierter Salzsäure gefällt als Salz in einer Ausbeute von 85 %.

Bei der Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Paraamidophenol resultiert ein Dinitrooxydiphenylamin, was sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:



Die Condensation geschah wie folgt: 30 gr. salzsaures Paraamidophenol, 42 gr. Dinitrochlorbenzol und 60 gr. krystallisirtes essigsaures Natron wurden mit 300 gr. Alcohol versetzt und 2—3 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit nahm bald eine rotbraune Farbe an und schon während der Reaction schied sich das Condensationsproduct in Form roter flimmernder Krystalle aus. Nach mehrstündigem Stehen wurde der neue Körper von der Mutterlauge getrennt, zuerst mit kaltem Alkohol und dann mit siedendem Wasser gewaschen, worauf er zur Weiterverarbeitung rein genug war. Die Ausbeute betrug 65—70 % der Theorie. Ein kleiner Teil wurde aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirt und nach dem Trocknen bei 100° der Elementaranalyse unterworfen.

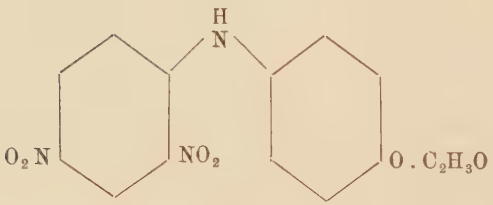
I. 0,1882 gr. Substanz gaben 0,3612 gr. Kohlensäure und 0,0672 gr. Wasser.

II. 0,1462 gr. Substanz gaben 20,4 cc. Stickstoff bei 27° und 738 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden	
$C_{12}H_9N_3O_5 = 275$	I.	II.
C = 52,36 %	52,34 %	—
H = 3,27 %	3,96 %	—
N = 15,27 %	—	15,48 %
O = 29,10 %	—	—
100,00 %.		

Der Körper schmilzt bei 190°, ist in Alkalien und in concentrierter Schwefelsäure löslich, zeigt jedoch in letzterer nicht die schöne blaue Färbung, wie der isomere aus Orthoamidophenol.

Acetylderivat.



Erhitzt man Dinitrooxydiphenylamin mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat, so wird die anfangs dunkelrote Flüssigkeit in kurzer Zeit hellgelb; die Hydroxylgruppe ist acetyliert. Beim Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in Wasser fällt das Acetylproduct in Form einer gelben Krystallmasse aus. Der Körper wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem er in der Kälte schwer löslich ist, bald rein erhalten und bildete prächtig glänzende citronengelbe

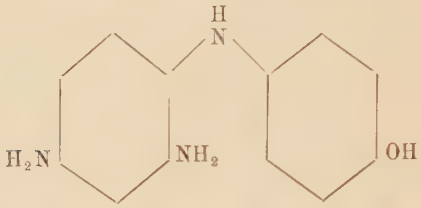
Blättchen mit einem Schmelzpunkt von 129°. Die Analyse bestätigte die Formel $C_{14}H_{11}N_3O_6 = 317$.

0,2457 gr. Substanz gaben 0,4753 gr. Kohlensäure und 0,0823 gr. Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 52,99 %	52,75 %
H = 3,46 %	3,72 %

Reduction von Dinitrooxydiphenylamin.

Diamidooxydiphenylamin.



Dinitrooxydiphenylamin lässt sich mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure leicht zu Diamidooxydiphenylamin reducieren. Ich führte dies aus, indem ich den fein zerriebenen Körper mit Alkohol anschlämmte und allmählig in die auf dem Wasserbade befindliche Reductionsflüssigkeit eintrug. Nach Beendigung der Reaction wurde vom überschüssigen Zinn abfiltriert und aus dem Filtrat mit Salzsäure das Zinndoppelsalz des entstandenen Amins in Form von weissen perlmutterglänzenden Blättchen gefällt. Diese wurden in üblicher Weise in wässeriger Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die vom Schwefelzinn abfiltrierte Flüssigkeit wurde das Chlorhydrat der Base als weisse, in trockenem Zustande luftbeständige Blättchen erhalten. Die wässerige Lösung derselben nimmt schon in der Kälte sehr rasch eine dunkelviolette Färbung an, indem Oxydation eintritt, und dieser Umstand gestattet nicht, durch Eindampfen der Mutterlaugen die Ausbeute zu vermehren.

Aus der Lösung des salzsauren Salzes wurde durch Ammoniak die Base frei gemacht; sie fiel in feinen

weissen Nädelchen aus und musste wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit rasch abfiltriert und getrocknet werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 195°.

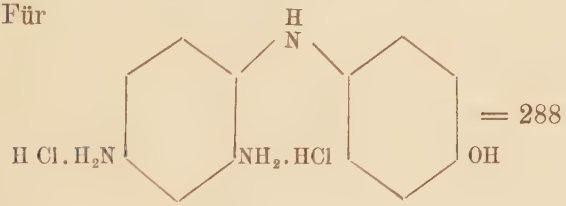
Zur Elementaranalyse wurde das salzsaure Salz verwendet, nachdem es durch mehrmaliges Auflösen und Wiederausfällen rein erhalten worden war.

Die Resultate waren folgende:

I. 0,2234 gr. Substanz gaben 0,4058 gr. Kohlensäure und 0,1116 gr. Wasser.

II. 0,1322 gr. Substanz gaben 17,0 cc. Stickstoff bei 17° und 741 mm Druck.

III. 0,2112 gr. gaben 0,1959 gr. Chlorsilber.

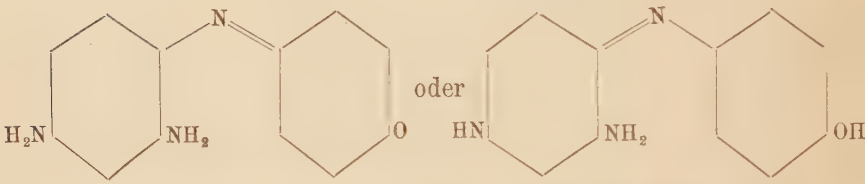
Für  = 288

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 50,00 %	49,54 %	—	—
H = 5,21 %	5,55 %	—	—
N = 14,58 %	—	14,82 %	—
Cl = 24,65 %	—	—	24,73 %
O = 5,56 %	—	—	—
100,00 %.			

Versetzt man die wässerige Lösung des Chlorhydrates mit Schwefelsäure und ziemlich viel Alkohol, so krystallisiert nach einiger Zeit das schwefelsaure Salz des Diamins in langen Nadeln aus.

Oxydation von Diamidooxydiphenylamin.

A. Amidoindophenol.



Wenn man die Lösung des salzsauren Salzes von Diamidooxydiphenylamin mit Ammoniak alkalisch macht, so fällt die Base weiss aus und die Flüssigkeit färbt sich an der Luft rasch himmelblau. Bringt man nun die ammoniakalische Flüssigkeit in innige Berührung mit dem atmosphärischen Sauerstoff, sei es durch Schütteln, sei es durch Hindurchblasen von Luft, so verwandeln sich die feinen Nädelchen der Base bald in prächtig blaue, seideglänzende Blättchen, welche das Indamin oder besser Indophenol darstellen, das Zwischenglied zwischen der Base und dem Azin. Es wurde in folgender Weise erhalten:

15 gr. salzsaures Diamidooxydiphenylamin wurden in 300 cc. Wasser gelöst und mit Ammoniak im Überschuss versetzt, worauf durch die Flüssigkeit während fünf bis sechs Stunden ein Luftstrom getrieben wurde. Die Reaction ist beendet, sobald keine weissen Kryställchen des Diamins mehr neben den blauen Blättchen des Indamins zu sehen sind; die Mutterlauge hat dann eine dunkelgrüne Farbe. Nach dem Filtrieren wurde das

Indamin mit wenig Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich und lässt sich durch Umkrystallisieren nicht reinigen, wesshalb das Analysenmaterial aus reinem Diamin hergestellt wurde. Der Körper krystallisiert mit zwei Molekeln Wasser, die er bei 100° verliert; es ist damit Farbenänderung verbunden, und zwar werden die blauen Krystalle grün bronceartig. Schon im Exsiccator ist der Wasserverlust in dieser Weise bemerklich.

Zur Analyse wurde exsiccatortrockene Substanz verwendet; das Ergebnis war folgendes:

0,2317 gr. Substanz gaben 0,4942 gr. Kohlensäure und 0,1330 gr. Wasser.

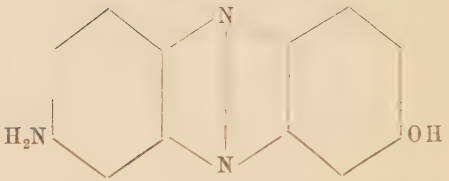
Für

$$C_{12}H_{11}N_3O + 2H_2O = 249$$

Berechnet:	Gefunden:
C = 57,82 %	58,17 %
H = 6,02 %	6,37 %

Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz liegt bei 133°. Das Amidoindophenol ist in Wasser unlöslich; in verdünntem Ammoniak schwer löslich mit blauer Farbe, in verdünnten Säuren ebenso mit roter. Mässig concentrierte Kalilauge nimmt sie mit roter Farbe auf, die beim Verdünnen mit Wasser durch Violet in Blau übergeht.

B. Amidooxyphenazin.

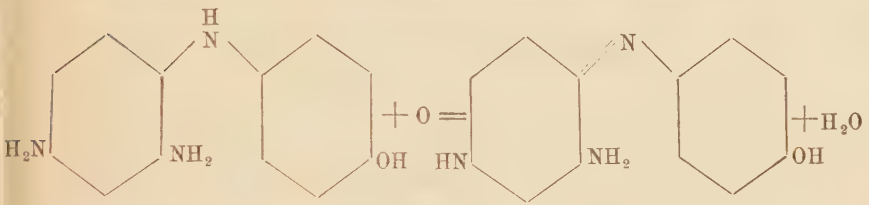


Zur Darstellung des Azins aus Diamidooxydiphenylamin wurde die Oxydation folgendermassen vorgenommen:

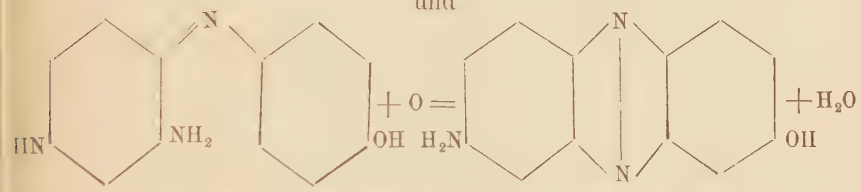
10 gr. des Chlorhydrats der Base wurden in 300 gr. Wasser gelöst, mit 10 cc. Ammoniak und 10 gr. Weldonschlamm versetzt und auf dem Wasserbade mehrere Stunden unter häufigem Schütteln erhitzt. Kaum war der Weldonschlamm zugegeben, so färbte sich der Kolbeninhalt tief blau unter Bildung des vorgenannten Indamins, jedoch nach etwa einer Stunde hatte die blaue Farbe einer gelbbraunen Platz gemacht, indem die Oxydation bis zur Azinbildung vorgeschritten war. Sobald ein auf Filtrierpapier gebrachter Tropfen der Reactionsflüssigkeit keinen blauen Rand mehr zeigte, d. h. rein gelbbraun auslief, wurde zum Sieden erhitzt und rasch filtriert. Das Filtrat wurde langsam mit wenig concentrierter Salzsäure versetzt, worauf das salzsaure Amidooxyphenazin in feinen braunen Nadeln ausfiel. Es befand sich aber noch ein guter Teil des entstandenen Productes im Filterrückstand, dieser wurde daher noch zwei bis drei Mal mit Wasser ausgekocht, damit in den Filtraten das Azin wieder gefällt werden konnte. Das Extrahieren des Weldonschlammes mit Alkohol wurde nicht für zweckmässig gefunden, da letzterer auch viele Verunreinigungen mit auflöste. Die

Ausbeute betrug 4 gr., was etwa 50 % der Theorie entspricht.

Die beiden Phasen der Oxydation von Diamidooxydiphenylamin sind aus folgenden beiden Schemata ersichtlich:



und



Um den Körper rein zu erhalten, wurde er mehrere Male aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert und bei 120° getrocknet. Die Elementaranalyse bestätigte die Bildung des Amidooxyphenazins:

I. 0,2072 gr. Substanz gaben 0,4407 gr. Kohlensäure und 0,0855 gr. Wasser.

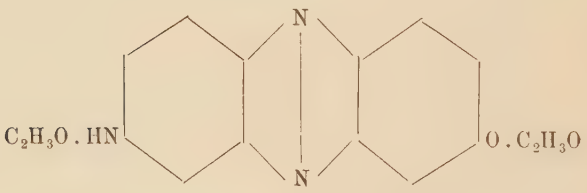
II 0,0862 gr Substanz gaben 12,2 cc. Stickstoff bei 19° und 747 mm. Druck.

Berechnet für $C_{12}H_9N_3O.HCl$:	Gefunden: I.	II.
C = 58,18 %	58,01 %	—
H = 4,04 %	4,58 %	—
N = 16,97 %	—	17,49 %
O = 6,47 %		
Cl = 14,34 %		
100,00 %.		

Um aus dem salzsauren Salz die Base zu erhalten, wurde die wässerige Lösung des ersten mit kohlensaurem Natron neutralisiert. Die Base sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen in gelben Nadeln, die bei 265° schmelzen. Sie ist in Alkokol und Aether leicht löslich und erteilt denselben eine schöne Fluorescenz.

Der Körper ist sehr beständig gegen Salpetersäure und concentrierte Kalilauge. In concentrierter Schwefelsäure löst er sich mit violetter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Rot umschlägt. Er löst sich auch in Kalilauge, es war aber nicht möglich, weder ein Kalium- noch ein Silbersalz zu isolieren. Auch ein Versuch, durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr zu einem Dioxyphenazin, einem Eurhodol, zu gelangen, schlug fehl.

Acetylderivat.



Übergiesst man das salzsaure Amidooxyphenazin bei Gegenwart von entwässertem essigsaurem Natron mit Essigsäureanhydrid und erwärmt, so löst es sich auf; in demselben Masse scheidet sich aber auch ein gelbgrüner krystallinischer Körper aus, der sich im Essigsäureanhydrid selbst beim Sieden nicht mehr löst. Die

Acetylierung ist beendet, wenn die Flüssigkeit hell geworden ist; dann kann durch Wasser die ganze Menge des Reactionsproductes gefällt werden. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man den Diacetylkörper in grünlichgelben Nadeln, die bei 258° sich zu bräunen beginnen und sich dann zersetzen, ohne glatt zu schmelzen. Die Lösungen fluorescieren. Die Analyse wurde mit bei 100° getrockneter Substanz vorgenommen. Dieselbe ergab folgende Resultate:

I. 0,1944 gr. Substanz gaben 0,4625 gr. Kohlensäure und 0,0835 gr. Wasser.

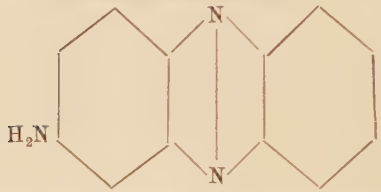
II. 0,1371 gr. Substanz gaben 18,0 cc. Stickstoff bei 18° und 733 mm. Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O_3 = 275$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 65,08 %	64,88 %	—
H = 4,40 %	4,77 %	—
N = 14,25 %	—	14,92 %
O = 16,27 %	—	—
100,00 %.		

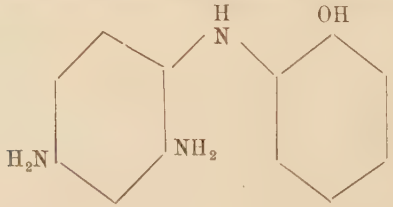
In Kalilauge löst sich der Körper mit braunroter Farbe, ebenso in concentrierter Schwefelsäure, und es scheint als ob dabei die am Sauerstoffatom befindliche Acetylgruppe abgespalten werde.

Oxydation von Diamido-o-oxydiphenylamin.

Meta-amidophenazin.

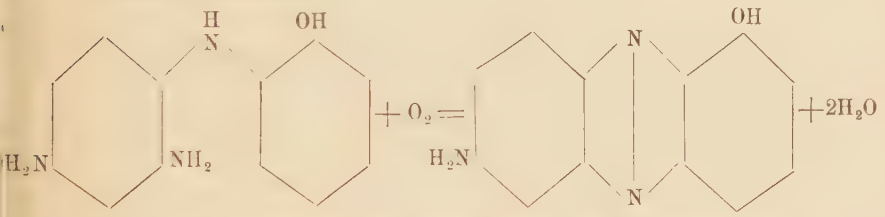


Zur Darstellung dieses Azins diente das von Schöpff[1]) und später von Schündelen[2]) nach besserer Methode dargestellte Dinitrooxydiphenylamin, das Condensationsproduct von Orthoamidophenol mit Dinitrochlorbenzol. Dieses wurde zunächst mittelst Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von metallischem Zinn reduciert, und die durch Schwefelwasserstoff zinnfrei gemachte Lösung eingedampft, was geschehen konnte, ohne dass sich das in derselben befindliche Reductionsproduct oxydierte. Da es nicht möglich war, ein salzsaures oder schwefelsaures Salz des Amins zur Abscheidung zu bringen, und da die durch Alkali gefällte Base sich sehr rasch oxydiert, so musste auf die Isolierung des Productes verzichtet werden. Dem Körper kommt folgende Constitution zu:

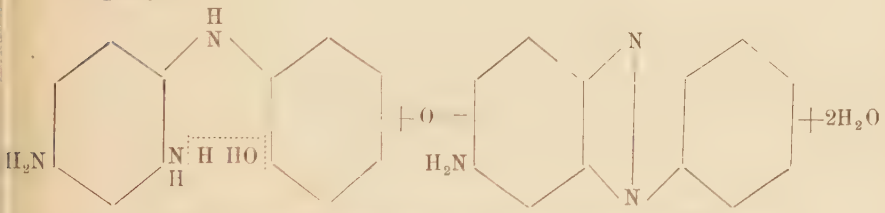


1) Ber. **22**, 900.
2) Inaug.-Diss. Basel 1891.

Die Oxydation desselben zum Azin wurde sofort in der entzinnten Lösung ausgeführt, und dabei erwartete ich das Entstehen eines Amidooxyphenazins nach folgender Gleichung:



Der Körper zeigte aber nicht die Eigenschaften eines Hydroxylderivates und durch die weiter unten anzuführende Analyse erwies er sich auch als sauerstoffrei. Die Reaction war nach folgendem Schema vor sich gegangen:



Die Oxydation war noch mit intramolecularer Wasserabspaltung verbunden. Das Verfahren war analog dem schon genannten und wie folgt:

Die zinnfreie Lösung des salzsauren Reductionsproductes von 15 gr. Nitrokörper wurde auf 700 cc. gebracht, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit 30 gr. Weldonschlamm auf einmal versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich sofort gelbbraun, da keine intermediäre Indaminbildung vor sich ging, und nachdem sie etwa 2 Stunden in schwachem Sieden erhalten worden war, wurde sie erkalten gelassen. Dann wurde erst filtriert, worauf sich

beinahe die ganze Menge des Azins im Weldonschlamm befand, und die Spuren, die noch im Filtrate enthalten waren, konnten durch zweimaliges Ausschütteln desselben mit Aether gewonnen werden. Der Filterrückstand wurde zweckmässig mit Aetheralkohol extrahiert, wodurch die Azinbase gleich ziemlich rein erhalten wurde, was nicht der Fall war bei Anwendung von Alkohol allein. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das Product in grün schillernden Blättchen, die sich in stark verdünnter Salzsäure mit prächtig roter Farbe lösen, und daraus durch Ammoniak wieder gefällt werden können Das Amidophenazin ist in Alkohol leicht löslich, schwerer in Aether, lässt sich aber durch Umkrystallisieren nicht gut reinigen, wesshalb ich es der Sublimation unterwarf, um Analysenmaterial zu erhalten. Das Sublimieren geht bei vorsichtigem Erhitzen gut von Statten, und man gewinnt so die Base in bis Centimeter langen Nadeln von roter Farbe mit grünem Flächenschimmer. Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2249 gr. Substanz gaben 0,6078 gr. Kohlensäure und 0,0955 gr. Wasser.

II. 0,1853 gr. Substanz gaben 35,1 cc. Stickstoff bei 18° und 736 mm. Druck.

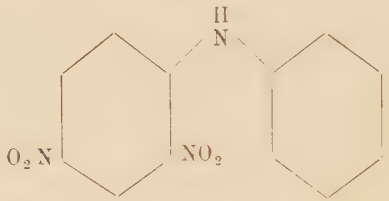
Berechnet für $C_{12}H_9N_3 = 195$:	Gefunden: I.	II.
C = 73,85 %	73,70 %	—
H = 4,62 %	4,72 %	—
N = 21,53 %	—	21,61 %
100,00 %.		

Die Ausbeute des Azins betrug 2,5 gr. von 15 gr. Nitrokörper, und die Base wurde als identisch befunden mit dem von Fischer und Hepp [1]) beschriebenen Amidophenazin, das dieselben durch trockene Destillation von Diamidophenazin mit Zinkstaub erhalten hatten. Es zeigt den Schmelzpunkt von 265 °. In concentrierter Schwefelsäure löst es sich mit schön grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser durch Violett in Rot übergeht.

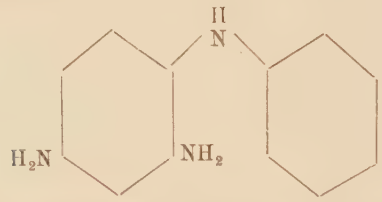
[1]) Ber. 22, 357.

Oxydation von Diamidodiphenylamin.

Almenräder[1]) stellte aus dem Dinitrodiphenylamin



durch Reduction mittelst Eisen und Salzsäure das Diamidodiphenylamin



dar, das schon Ernst[2]) in Händen gehabt hat. Beide Autoren machten daran Oxydationsversuche, um zu dem entsprechenden Azin zu gelangen, jedoch ohne Erfolg. Sie arbeiteten in saurer und in neutraler Lösung, und da, wie aus Vorstehendem ersichtlich ist, auch alkalische Flüssigkeit bei der Azindarstellung von Vorteil sein kann, so nahm ich die Oxydation dieses Diamins nochmals vor und zwar auch in ammoniakalischer Lösung. Es gelang mir nun, ein entsprechendes Product zur Abscheidung zu

---

[1]) Inaug.-Diss. Basel 1893.

[2]) Inaug.-Diss. Basel 1889.

bringen, jedoch hat die Untersuchung doch nicht den gewünschten Abschluss erhalten können, denn die Reaction verlief in einer ganz unvermuteten Weise, und über die Aufstellung der empirischen Zusammensetzung des Oxydationsproductes hinaus bin ich nicht gekommen. Bei der Oxydation verfuhr ich wie folgt:

Je 5 gr. Diamidodiphenylamin (Base) wurden in 600 gr. Wasser gelöst, mit 5—10 cc. concentriertem Ammoniak und 17 gr. mit wenig Wasser angeschlämmtem Weldonschlamm versetzt und das Ganze zum schwachen Sieden erhitzt. Kaum war das Oxydationsmittel eingetragen, so färbte sich die Flüssigkeit braun und es trat ein intensiver Geruch nach Carbylamin auf. Nach einer Stunde war die Reaction beendet. Die Flüssigkeit wurde dann aufgekocht und rasch mit der Pumpe filtriert, worauf sich beinahe sofort im Filtrat prächtig glänzende rote Krystallblättchen ausschieden, die sich jedoch als das erwartete Azin nicht erwiesen; als dieses hätte das Product das eben beschriebene Meta-amidophenazin sein sollen. Der Körper wurde mehrere Male aus Benzol umkrystallisiert, bis er den constanten Schmelzpunkt von 152° zeigte und dann der Analyse unterworfen, welche für denselben die Bruttoformel $C_{12}H_{10}N_2O$ ergab.

I. 0,2247 gr. Substanz gaben 0,5955 gr. Kohlensäure und 0,1066 gr. Wasser.

II. 0,2084 gr. Substanz gaben 0,5542 gr. Kohlensäure und 0,1012 gr. Wasser.

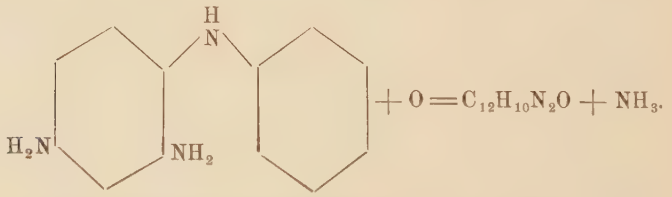
III. 0,1996 gr. Substanz gaben 25,5 cc. Stickstoff bei 20° und 737 mm. Druck.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{12}H_{10}N_2O = 198$:	I.	II.	III.
C = 72,73 %	72,28 %	72,52 %	—
H = 5,05 %	5,27 %	5,38 %	—
N = 14,14 %	—	—	14,50 %
O = 8,08 %	—	—	—
100,00 %.			

Bei der Oxydation wird Stickstoff als Ammoniak abgespalten und Sauerstoff tritt in die Molekel; die wirkliche Constitution des Körpers aber klar zu stellen, ist mir nicht gelungen. Das entsprechende Oxyphenazin $C_{12}H_8N_2O$ hat zwei Wasserstoffatome weniger und folgende procentische Zusammensetzung:

C = 73,47 %
H = 4,08 %
N = 14,29 %
O = 8,16 %
100,00 %.

Die Gleichung, nach welcher die Reaction stattgefunden hat, ist folgende:



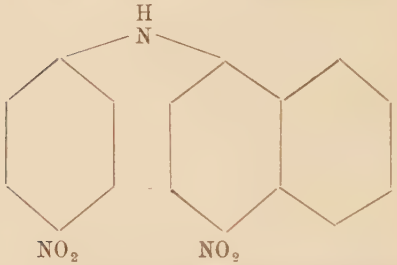
Das Verhalten des Productes gibt auch keine Anhaltspunkte über seinen inneren Bau. Mit concentrierter Schwefelsäure gibt es die den Azinen eigentümliche Reaction, indem es sich mit blaugrüner Farbe löst, in Alkalien ist es unlöslich und Essigsäureanhydrid wirkt

darauf nicht ein. Der Körper löst sich leicht in Benzol, Alkohol, Essigæther, schwer in Wasser und gar nicht in Ligroin.

Die Ausbeute kann als eine ziemlich gute bezeichnet werden, denn ich erhielt von 5 gr. Diamidodiphenylamin 2,5 gr. des Oxydationsproductes.

Salpetersäure und Phenyl-*α*-naphtyl-nitrosamin.

A. Dinitrophenyl-*α*-naphtylamin.



Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses Körpers diente das Phenyl-*α*-naphtylnitrosamin, welches auf folgende Weise erhalten wurde, etwas abweichend von der Methode, die Streiff [1]) angibt:

1 Teil Phenyl-*α*-naphtylamin wird in 4 Teilen Eisessig in der Wärme gelöst und zu der erkalteten Flüssigkeit wird tropfenweise die nahezu concentrierte Lösung der theoretischen Menge Natriumnitrit gegeben. Die Flüssigkeit wird durch Rühren fortwährend in Bewegung erhalten und nicht gekühlt, wenn durch die Reaction Erwärmung eintritt. Kaum ist alles Nitrit eingelaufen, so scheiden sich die Krystalle des Nitrosamins aus und können in theoretischer Ausbeute erhalten werden.

Die Nitrierung dieses Körpers geschah nun folgendermassen:

---

[1]) Ann. 209, 157.

1 Teil Nitrosamin wurde in 5 Teilen Eisessig gelöst und unter Eiskühlung allmählig mit einem Gemisch von 1 Teil concentrierter Salpetersäure (spec. Gewicht 1,38) und $^1/_2$ Teil Eisessig versetzt; dabei bildete sich ein Dinitrokörper des Phenyl-*α*-naphtylamins, indem die Nitrosogruppe abgespalten wurde. Sobald die bestimmte Menge Salpetersäure eingetragen war, schied er sich in gelben Krystallen aus der Reactionsflüssigkeit aus, und dann musste mit dem Nitrieren aufgehört werden. Geschah dies nicht, so lösten sich die Krystalle wieder auf, es bildeten sich wahrscheinlich teilweise höher nitrierte Producte und die Gewinnung des reinen Dinitrokörpers war mit grossen Schwierigkeiten verbunden, womit auch das Erhalten einer geringen Ausbeute zusammenhing. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, und aus letzterer konnten durch Giessen auf Eis keine nennenswerten Mengen des Productes mehr erhalten werden. Die Ausbeute betrug ca. 80 % der Theorie.

Die Reinigung des Dinitrophenyl-*α*-naphtylamins geschah durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig, in welchem es wie in allen andern Lösungsmitteln schwer löslich ist, und wurde daraus in kleinen braunen Nadeln erhalten. Aus Essigæther entstehen etwas derbere Krystalle mit violettem Flächenschimmer. Der Schmelzpunkt liegt bei 264°.

Zur Elementaranalyse wurde sowohl aus Eisessig, als auch aus Essigæther krystallisiertes Material verwendet und dabei folgende Resultate erhalten:

I. 0,1810 gr. Substanz gaben 0,4110 gr. Kohlensäure und 0,0660 gr. Wasser.

II. 0,1904 gr. Substanz gaben 0,4336 gr. Kohlensäure und 0,0714 gr. Wasser.

III. 0,1218 gr. Substanz gaben 14,6 cc. Stickstoff bei 19° und 737 mm. Druck.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{16}H_{11}N_3O_4 = 309$:	I.	II.	III.
C = 62,14 %	61,93 %	62,07 %	—
H = 3,56 %	4,05 %	4,09 %	—
N = 13,59 %	—	—	13,65 %
O = 20,71 %	—	—	—
100,00 %.			

Reduction und Spaltung von Dinitrophenyl-*a*-naphtylamin.

Der Dinitrokörper wird durch reducierende Agentien nur sehr schwierig angegriffen, wenn dies aber geschieht, so tritt Spaltung der Molekel ein. Dabei bin ich in folgender Weise vorgegangen:

Die Substanz wurde fein zerrieben und mit Eisessig zu einem dünnen Brei angerührt, der nach und nach in ein erhitztes Gemisch von Zinnchlorür, Salzsäure und Eisessig eingetragen wurde; auch liess ich immer etwas metallisches Zinn in der Reductionsflüssigkeit vorwalten. Nach Beendigung der Reaction wurde die Hauptmenge des Eisessigs abgedampft, die Flüssigkeit mit wenig Wasser versetzt, filtriert und mit Salzsäuregas gesättigt, wodurch das Reductionsproduct als salzsaures Salz zum Ausscheiden gebracht wurde. Letzteres war ein Gemenge der Chlorhydrate von Paraphenylendiamin und *a*-Naphtylamin. Das Paraphenylendiamin wurde isoliert, indem die Schwerlösigkeit seines Acetylproductes zu Nutzen gezogen wurde. Durch Verseifung des Acetylderivates erhielt ich dann reines salzsaures Paraphenylendiamin, welches analysiert wurde.

I. 0,1591 gr. Substanz gaben 0,2323 gr. Kohlensäure und 0,0850 gr. Wasser.

II. 0,1392 gr. Substanz gaben 19,8 cc. Stickstoff bei 24° und 745 mm. Druck.

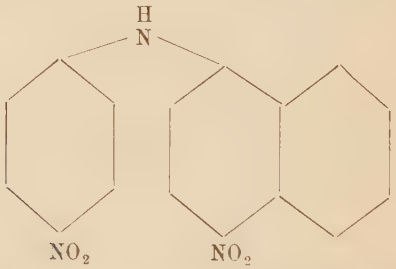
Für $C_6H_4(NH_2)_2(HCl)_2 = 181$:

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 39,78 %	39,81 %	—
H = 5,53 %	5,99 %	—
N = 15,46 %	—	15,37 %
Cl = 39,23 %	—	—
100,00 %.		

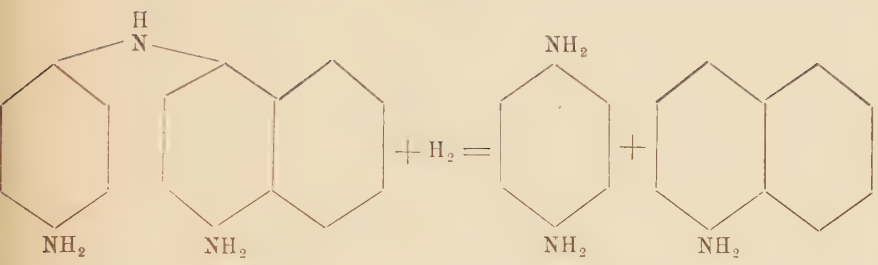
Die mit Ammoniak frei gemachte Base schmolz richtig bei 147°.

Das zweite Spaltungsproduct, das α-Naphtylamin, wurde in folgender Weise nachgewiesen: Die Reductionsflüssigkeit wurde durch Kalilauge alkalisch gemacht und daraus durch Wasserdampf das Amin übergetrieben, welches sich sowohl durch seinen charakteristischen Geruch, als auch durch die Reaction mit salpetriger Säure erkennen liess.

Dem Dinitrophenyl-α-naphtylamin kommt daher mit höchster Wahrscheinlichkeit folgende schon angegebene Constitution zu:



denn es ist kaum anzunehmen, dass die Nitrogruppe im Naphtalinkern in eine andere als die Para-α-Stelle gegangen sei, und die Spaltung bei der Reduction kann durch folgendes Schema verdeutlicht werden:



B. Tetranitrophenyl-*α*-naphtylamin.

Durch Einwirkung von Salpetersäure in der Wärme auf Phenyl-*α*-naphtylnitrosamin entsteht ein Tetranitroproduct des Phenyl-*α*-naphtylamins. Die Darstellung desselben geschah folgendermassen:

1 Teil Nitrosamin wurde in 5 Teilen Eisessig gelöst und ohne gekühlt zu werden mit einem Gemisch von 2 Teilen Salpetersäure (spec. Gew. 1,38) und 1 Teil Eisessig versetzt, was langsam und unter stetem Umrühren der Reactionsflüssigkeit geschah. War alle Salpetersäure eingetragen, so wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade die Reaction zu Ende geführt, worauf sich bald ein gelber krystallinischer Körper ausschied, der sich als ein Tetranitroderivat erwies. Das Product ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich; es wurde aus Eisessig umkrystallisiert und daraus in gelben Blättchen mit dem Schmelzpunkt von 205° erhalten.

Die Elementaranalyse stimmte mit genügender Schärfe auf die Formel $C_{16}H_9N_5O_8 = 399$.

I. 0,1986 gr. Substanz gaben 0,3527 gr. Kohlensäure und 0,0479 gr. Wasser.

II. 0,1153 gr. Substanz gaben 18,3 cc. Stickstoff bei 20° und 740 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
C = 48,13 %	48,44 %	—
H = 2,25 %	2,68 %	—
N = 17,54 %	—	18,0 %
O = 32,08 %	—	—
100,00 %.		

Die Reductionsversuche, die ich an dem Körper anstellte, waren sämmtliche resultatlos, und so musste ich auf die eventuelle Ermittlung seiner Constitution verzichten.

* * *

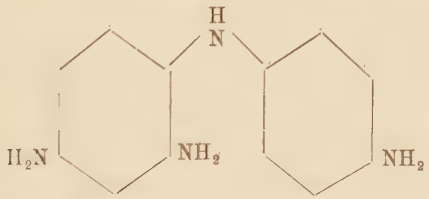
Bei einem Versuche, aus dem β-Dinaphtylamin durch Nitrierung seines Nitrosamins zu einem unbekannten Derivate desselben zu gelangen, erhielt ich das von Ris [1]) durch directes Nitrieren dargestellte Dinitro-β-dinaphtylamin mit dem Schmelzpunkt von 225 °.

---

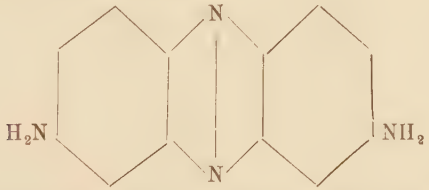
[1]) Ber. 20. 2623.

Theoretische Schlussbetrachtung.

Auf Veranlassung von Professor Nietzki hat Ernst[1]) als erster die Reactionsfähigkeit des Dinitrochlorbenzols in Anwendung gezogen zur Gewinnung von Diphenylaminderivaten und hat eine Reihe solcher Körper dargestellt in der Absicht, durch dieselben zu Azinen zu gelangen. Es ist ihm dies jedoch nur in einem Falle gelungen, bei der Oxydation von Triamidodiphenylamin



welches das Diamidophenazin



lieferte. Bei sämmtlichen anderen Versuchen brachte er Diphenylamin-Abkömmlinge in Reaction, welche nur die eine Parastelle zum Brückenstickstoff durch eine Amidogruppe besetzt hatten, und weil er dabei keine nennenswerten Resultate erhielt, so schrieb er dies dem letzteren Umstand zu, indem er die Vermutung ausdrückte, es

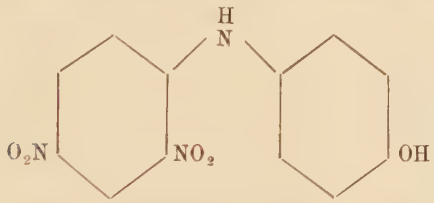
[1]) Inaug.-Diss. Basel 1889.

müssten, um aus einem orthoamidierten Diphenylaminderivat Azine zu erhalten, die beiden Parastellen durch Amidogruppen besetzt sein, und daraus folge, dass zur Azinbildung das vorherige Entstehen des Indamins notwendig sei. Diese Ansicht bedarf nun auf Grund der hier beschriebenen Untersuchungen einer näheren Präcisierung, etwa in folgender Form:

Aus Orthoamidodiphenylaminderivaten bilden sich immer Indamine und Azine, wenn die beiden Parastellen zum Bindestickstoff durch je eine Amidogruppe oder durch eine Amido- und eine Hydroxylgruppe besetzt sind. Ist jedoch nur die eine der genannten Stellen in entsprechender Weise besetzt, so können sich keine Indamine bilden und Azine entstehen nur dann, wenn die zweite Orthostelle Hydroxyl oder, was sehr wahrscheinlich ist, den Ammoniakrest enthält; diese treten dann als Wasser resp. Ammoniak aus. Enthält nun aber der zweite Benzolkern keine entsprechenden Substituenten an den genannten Stellen, so ist die Möglichkeit einer Azinbildung sehr gering oder gleich Null.

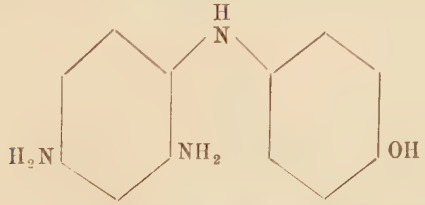
Zusammenstellung der Resultate.

1. Durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Paraamidophenol entsteht Dinitrooxydiphenylamin:



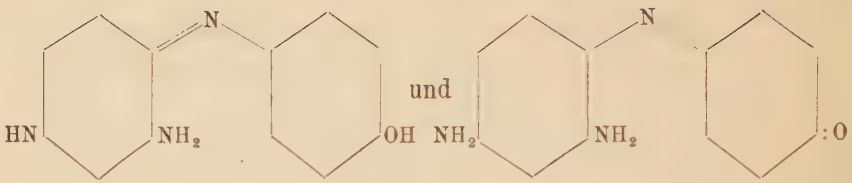
2. Essigsäureanhydrid führt das Dinitrooxydiphenylamin in ein Acetylderivat über.

3. Durch Reduction von Dinitrooxydiphenylamin mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht das Diamidooxydiphenylamin.

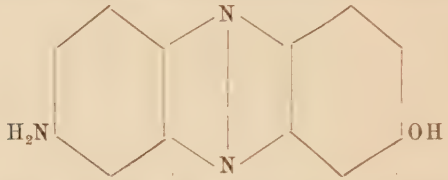


Durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol zur wässerigen Lösung des salzsauren Salzes erhält man das Sulfat.

4. Durch Oxydation dieses Diamidokörpers mit Luftsauerstoff entsteht ein Indamin, für das zwei Formeln möglich sind:

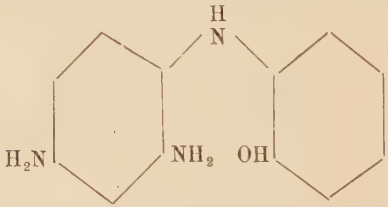


5. Durch Oxydation des Diamins mit Weldonschlamm in alkalischer Lösung entsteht das Amidooxyphenazin:

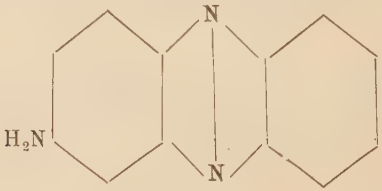


6. Dieses liefert mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat.

7. Dinitro-o-oxydiphenylamin liefert ein Reductionsproduct, welches nicht isoliert werden konnte. Es ist dies das Diamido-o-oxydiphenylamin:

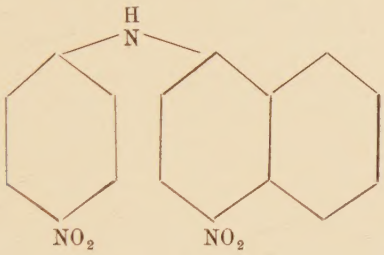


8. Dieses gibt durch Oxydation mit Weldonschlamm in alkalischer Lösung Metaamidophenazin:



9. Die Oxydation von Diamidodiphenylamin in alkalischer Lösung führt zu einem Product von der Formel $C_{12}H_{10}N_2O$.

10. Phenyl-*α*-naphtylnitrosamin liefert beim Nitrieren in der Kälte Dinitrophenyl-*α*-naphtylamin



11. Durch Reduction wird dieser Körper gespalten in Paraphenylendiamin und *α*-Naphtylamin.

12. Phenyl-*α*-naphtylnitrosamin liefert beim Nitrieren in der Wärme ein Tetranitrophenyl-*α*-naphtylamin.

13. *β*-Dinaphtylnitrosamin führte durch Nitrierung in der Kälte zu dem schon von Ris dargestellten Dinitro-*β*-dinaphtylamin.